

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-120945

(43)Date of publication of application : 12.07.1984

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 57-227568

(71)Applicant : SHINKOSUMOSU DENKI KK

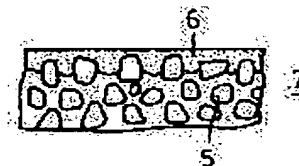
(22)Date of filing : 28.12.1982

(72)Inventor : FUKUI KIYOSHI

(54) HYDROGEN SELECTIVE SENSOR AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a hydrogen selective sensor which has extremely high detecting sensitivity to gaseous H₂, is extremely low in the production cost and has a long life by forming a thin film which has inactivity with combustion, suppresses the passage of a molecule except hydrogen, and permits the easy passage of a hydrogen molecule on the surface of a gas sensitive element.

CONSTITUTION: A gas sensitive element which is heated to 550° C is put in a vessel at the same instant when (CH₃)₃SiCl is introduced into the vessel and after the inside of the vessel is hermetically sealed, the inside of the chamber is maintained at a room temp. and is rested for about 20. The (CH₃)₃SiCl is chemically deposited by evaporation in the form of SiO₂ on the surface of an SnO₂ sintered body 5 and a thin SiO₂ film 6 having inactivity with combustion shown in the figure is formed. The film 6 has the characteristic to pass the molecule having a small radius of about that of H₂ molecule but hardly pass the molecule having the radius larger than the same. A hydrogen selective sensor 7 having high sensitivity is obtainable on account of the characteristic of such film 6 that suppresses the passage of molecule except hydrogen and allows the easy passage of hydrogen molecule.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59-120945

⑨ Int. Cl.³
G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号
6928-2G

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月12日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 水素選択性センサおよびその製造方法

番4号新コスモス電機株式会社
内

⑯ 特 願 昭57-227568

⑰ 出 願 人 新コスモス電機株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)12月28日

大阪市淀川区三津屋中2丁目5
番4号

⑲ 発 明 者 福井清

大阪市淀川区三津屋中2丁目5

⑳ 代 理 人 弁理士 小林将高 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水素選択性センサおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 感ガス素子表面に水素分子のみ通過させる
燃焼非活性の薄膜を形成したことを特徴とする水
素選択性センサ。

(2) 燃焼非活性の薄膜は、 SiO_2 膜であることを
特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の水素選
択性センサ。

(3) 燃焼非活性の薄膜は、 Al_2O_3 膜であるこ
とを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の水素
選択性センサ。

(4) 燃焼非活性の薄膜は、 Si_3N_4 ^膜 であること
を特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の水素選
択性センサ。

(5) 一定の温度に設定した金属炭化物焼結体に
熱分解により所望の酸化膜または窒化膜を生成す
る蒸気を一定蒸気圧下において反応させ前記金属
炭化物焼結体の表面に化学蒸着によつて燃焼非活

性を有する薄膜を形成せしめることを特徴とする
水素選択性センサの製造方法。

(6) 酸化膜を形成する蒸気は、ケイ素化合物の
蒸気であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)
項記載の水素選択性センサの製造方法。

(7) 酸化膜を形成する蒸気は、アルミニウム化
合物の蒸気であることを特徴とする特許請求の範
囲第(5)項記載の水素選択性センサの製造方法。

(8) 窒化膜を生成する蒸気は、窒素化合物の蒸
気であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項
記載の水素選択性センサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、水素ガスに対して特に高い感度を
有する水素選択性センサおよびその製造方法に関
するものである。

周知のとおり、ボイラ、ガストーブ、石油ス
トーブ等の燃焼器具の燃焼状態を知つて制御する
場合、これらの器具から排出される燃焼ガスまた
は未燃焼ガス中に含有される各種のガス成分(例
えば、 O_2 、 CO 、 H_2 、 NO_x 、 SO_x 、 CO_2 、 H_2O 、

$C_m H_{2m+2}$ (炭化水素等)のうち簡単な検知方法の一つとして選択性の高いセンサを使用することが行われてきた。

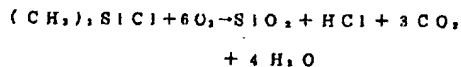
このため、上記のガスの一つを高感度に検出する方法のうち、特に炭化水素に対しては高い検出感度が得られるFID(水素炎イオン化検出器)による方法が行われており、また、 CO 、 CO_2 に対してはNi触媒により還元し、メタン化(メタナイザ)して高感度に検出できる方法がある。

ところで、近年、クリーンエネルギー源の一つとして水素ガスが注目され、その効率的な発生方法、貯蔵方法、利用方法が活発に研究され、将来、水素ガスが重要なエネルギー源として実用化される可能性があるが、水素ガスは漏洩しやすいため、その取り扱いについて十分注意する必要がある。

このため、水素ガスを高感度に検出しなければならないが、上記のFIDまたはメタン化による方法では水素ガスを検出することができない欠点があった。

この発明は、上記の点にかながみ込まれたもの

入れて密封してから、チャンバ内を真空に維持して約20分間放置する。このとき、チャンバ内には約30 vol%の $(CH_3)_3SiCl$ の蒸気が一定蒸気圧下において存在する。 $(CH_3)_3SiCl$ は加熱された感ガス素子1の SnO_2 焼結体5の表面で直ちに次の反応式に示すように熱分解による反応を起す。



この反応により、 SnO_2 焼結体5の表面で $(CH_3)_3SiCl$ は SiO_2 の形で化学的に蒸着して第2図に示す燃焼非活性を有する薄い SiO_2 (シリカゲル)膜6を形成して水素選択性センサ7が得られる。

このように、 SiO_2 膜6は第3図の拡大図に示すように SnO_2 焼結体5の表面近傍を極めて緻密で一様な薄膜に形成される。

上記の製造方法で得られた水素選択性センサ7はケイ素化合物としての $(CH_3)_3SiCl$ が一定の温度と蒸気圧とにより制御され、一定の温度に加熱された担体表面上で熱分解して多孔性の SnO_2

で、感ガス素子表面に水素分子のみが通過する燃焼非活性の薄膜を形成して、他のガスによる干渉を少なくするようにしたことを目的としたものである。以下、この発明を図面に基づいて説明する。

第1図はこの発明の水素選択性センサに使用される感ガス素子の形状を示す側面図で、1は感ガス素子、2はヒータ、3は Al_2O_3 (アルミナ)により形成された基板、4は前記基板3上にプリントされた一対の平面状のくし形のPt(白金)蒸着膜、5は前記基板3とPt蒸着膜4上とにコーティングされた金属酸化物である SnO_2 (酸化錫)焼結体である。

次に、この発明の水素選択性センサの製造方法について説明する。

まず、ケイ素化合物である $(CH_3)_3SiCl$ (トリメチルクロルシラン)と第1図の感ガス素子1とを用基する。

次に、1mlの $(CH_3)_3SiCl$ を容器に入れて、1lの容積を有するチャンバ内に設置する。同時に450℃に加熱された感ガス素子1を容器内に

焼結体5の表面に SiO_2 が化学蒸着により薄膜として形成されたものであるため、一様でかつ簡単に製造することができる。したがって、この製造方法によると、 SnO_2 焼結体5の表面に散在する大小の細かい隙間に、熱分解によつて発生した SiO_2 によつて緻密に埋められて、その表面はきわめて薄い燃焼非活性を有する SiO_2 膜6が形成される。このようにして形成された SiO_2 膜6は、 H_2 分子程度の小さい半径をもつ分子が容易に通過するが、それより大きい半径をもつ分子は通過しにくい特性を有するものである。このような SiO_2 膜6の特性により高感度の水素選択性センサ7が得られる。

また、 SiO_2 膜6は化学的にも熱的にもかなり安定したものであるため長寿命を有するものである。

なお、 SnO_2 焼結体5に形成される薄膜は、上記のほかアルミニウム化合物または窒素化合物が熱分解により化学蒸着された Al_2O_3 、膜または Si_3N_4 膜であつてもよい。

このように、上記の SiO_2 膜6等による水素選

択性は、 SnO_2 焼結体 5 の半導体のみならず、このほか H₂ に感ずる半導体であればその表面に上記のような膜を形成させることにより高感度の水素選択性センサ 7 が得られる。

第 4 図は感ガス素子 1 の処理時間とその処理時間の結果に対する水素選択性センサ 7 の感度推移の値を各種気体に対して示したものである。

この図において、初期（約 2 分）においてはどの気体に対しても感度の上昇が生じ、その後、約 5 分で H₂ に対する感度は飽和するが、一方、他の気体の感度は下降し、約 20 分で一定の値に落ちる。すなわち、この場合、水素選択性センサ 7 の被覆に H₂ だけが容易に透過し得るような緻密な膜が形成されたことを示唆する。

このように製造された水素選択性センサ 7 の各種ガスに対する感度曲線を第 5 図 (a) に示す。同時に、比較のために水素選択性センサ 7 の処理前の感ガス素子の感度曲線を第 5 図 (b) に示す。

また、第 6 図は H₂ 100 ppm 出力のブリッジ電圧依存を示す特性図である。

な有機アルミニウムハロゲン化合物としては、一例として $(\text{CH}_3)_3\text{AlCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$, CH_3AlCl_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ が、また、金属アルコオキシドとして、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 等が、さらに、有機アルミニウム化合物として $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(1-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ 等があげられる。

また、ケイ素化合物の蒸気の形成に必要な材料として、有機ケイ素化合物では $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 等、有機ケイ素ハロゲン化合物では $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ 等、ケイ素アルコオキシドでは $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、またはそれらの低重合物、その他 $(\text{CH}_3)_4\text{SiOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 等、さらに、ケイ素ハロゲン化合物では SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 を一例としてあげることができる。

さらに、酸化膜を生成する蒸気シリコンのフ

第 7 図は測定回路を示す図である。この図において、 R_s は水素選択性センサ 7 による検知素子、 R_1 , R_2 , R_3 は同一抵抗値を有する抵抗器、E は電源、V は電圧計である。

このように、検知素子 R_s と 3 個の抵抗器 R_1 , R_2 , R_3 とによりブリッジ回路を形成し、一つの対角線に一定電圧による負荷を設定し、他の対角線の両端において検知素子 R_s へのガス吸着による検知抵抗値変化に伴う平衡電位からの偏位を検知素子出力電圧 V_{out} として取り出す。

$$V_{out} = V_{ss} - V_{s1},$$

$$= -E \left(\frac{R_{s1}}{R_{s1} + R_1} - \frac{R_{s2}}{R_{s2} + R_2} \right)$$

ここに、 R_{s1} はガス中の検知抵抗値、 R_{s2} は空気中の検知抵抗値である。

なお、この発明で使用する感ガス素子 1 の一例をあげれば、下記のとおりである。

SnO_2 , ZnO , Co_3O_4 , WO_3 , In_2O_3 , Pt , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaTiO_3 , Nb_2O_5

また、アルミニウム化合物の空気の形成に必要な

化合物等を N₂ ガス中で熱分解すればよい。

以上説明したようにこの発明は、一定の温度に設定した感ガス素子の金属酸化物焼結体に熱分解により所要の酸化膜または窒化膜を生成する蒸気を一定蒸気圧下において金属酸化物焼結体の表面に化学蒸着せしめて燃焼非活性を有する薄膜を形成したので、H₂ ガスに対しての検知感度が非常に高く、かつ他のガスに対しては検知感度が低い。H₂ ガスに対する選択性が良く、したがって H₂ ガスを使用した器具から少しの H₂ ガス漏れにもすばやく確実に検知して H₂ ガスの燃焼を未然に防ぐことができるとともに、製造方法も簡単であるため製造コストが安価となり、表面に形成された燃焼非活性を有する薄膜も化学的、熱的に安定したものであるので長寿命の水素選択性センサが得られる利点がある。

4. 図面の簡単な説明

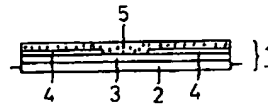
第 1 図はこの発明の一実施例による水素選択性センサに使用される感ガス素子の形状を示す側面図、第 2 図はこの発明の一実施例による水素選択

性センサの形状を示す側面図、第3図は第2図の要部を拡大して示した説明図、第4図は感ガス素子の処理時間とその処理時間の結果により生じた水素選択性センサの感度推移の値を各種気体に対して示した特性図、第5図(a)は水素選択性センサの各種ガスに対する感度曲線を示す特性図、第5図(b)は水素選択性センサに用いる感ガス素子の感度曲線を示す図、第6図はブリッジ電圧依存を示す特性図、第7図は測定回路を示す図である。

図中、1は感ガス素子、2はヒータ、3は基板、4はPt蒸着膜、5は SnO_2 焼結体、6は SiO_2 膜、7は水素選択性センサである。

代理人 小林 将 高 (ほか1名)

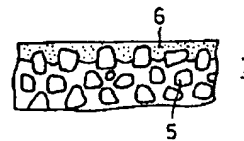
第 1 図



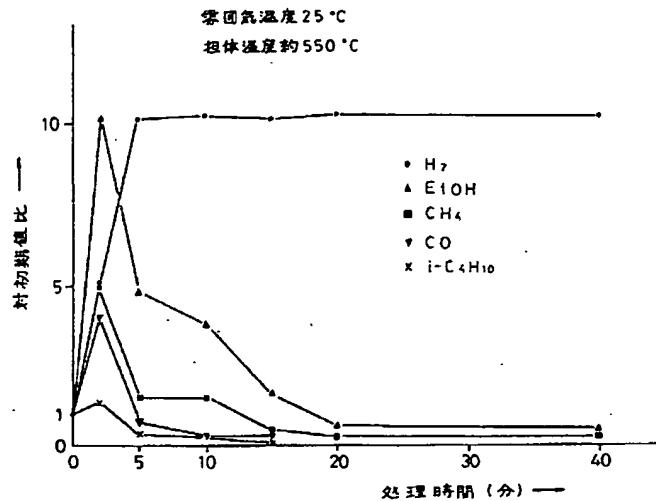
第 2 図



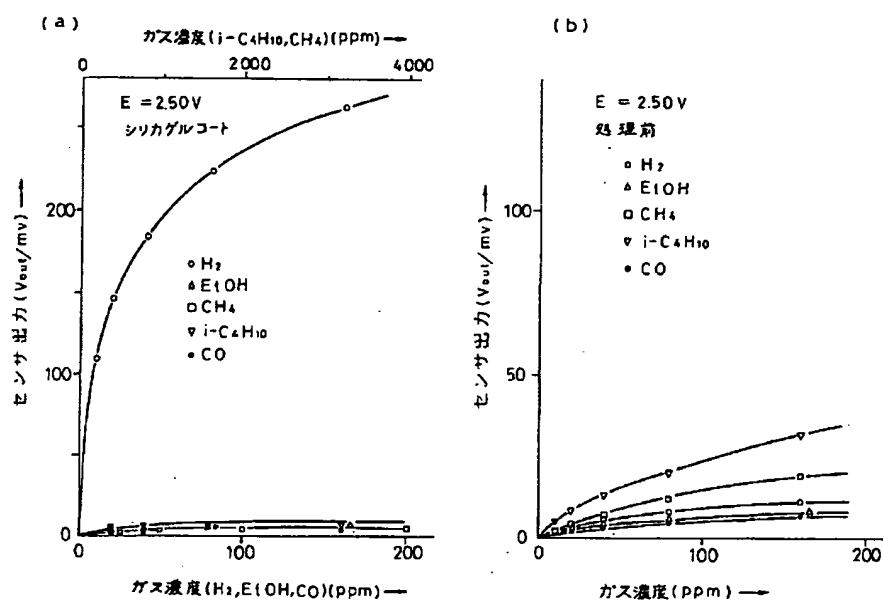
第 3 図



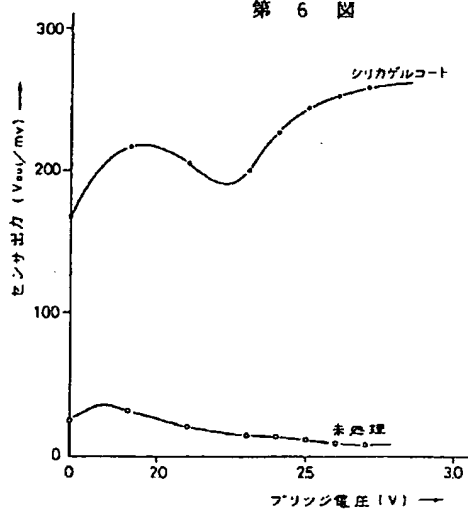
第 4 図



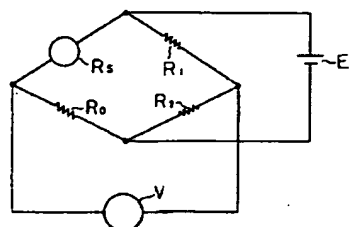
第 5 図



第 6 図



第 7 図



手続補正書(自発)

昭和59年3月13日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 57-227568号
2. 発明の名称 水素選択性センサおよびその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号
名称 新コスモス電機株式会社
代表者 笠原 理一郎
4. 代理人 〒150
東京都渋谷区桜丘町31番16号 奥の松ビル6階
小林特許事務所 電話 03 (496) 1256番
(7171) 井理士 小林 将 高



子を容易に通過させる特性により」と補正する。

(7) 同様に第6頁17～18行の「アルミニウム化合物または窒素化合物が熱分解により化学蒸着された」を削除する。

(8) 同様に第9頁20行～第10頁1行の「生成する蒸気シリコンのアミド化合物等を」、「生成するにはシリコンのアミド化合物等の蒸気を」と補正する。

(8) 図面第5図(a)、第6図を別紙のように補正する。

以上

特願昭59-120945(6)

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、発明の詳細な説明の欄、および図面

6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のように補正する。

(2) 同様に第4頁1～2行の「水素分子のみが通過する燃焼非活性の薄膜を形成して、他のガス」を、下記のように補正する。

「水素以外の分子の通過を抑制し、水素分子を容易に通過させる燃焼非活性の薄膜を形成して、水素分子以外のガス」

(3) 同様に第4頁20行の「450℃」を、「550℃」と補正する。

(4) 同様に第5頁12行の「(シリカゲル)」を削除する。

(5) 同様に第8頁5行の「隙間に」を、「隙間が」と補正する。

(8) 同様に第6頁12行の「の特性により」を、「の水素以外の分子の通過を抑制し、水素分

2. 特許請求の範囲

(1) 感ガス素子表面に水素以外の分子の通過を抑制し、水素分子を容易に通過させる燃焼非活性の薄膜を形成したことを特徴とする水素選択性センサ。

(2) 燃焼非活性の薄膜は、 SiO_2 膜であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の水素選択性センサ。

(3) 燃焼非活性の薄膜は、 Al_2O_3 膜であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の水素選択性センサ。

(4) 燃焼非活性の薄膜は、 Si_3N_4 膜であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の水素選択性センサ。

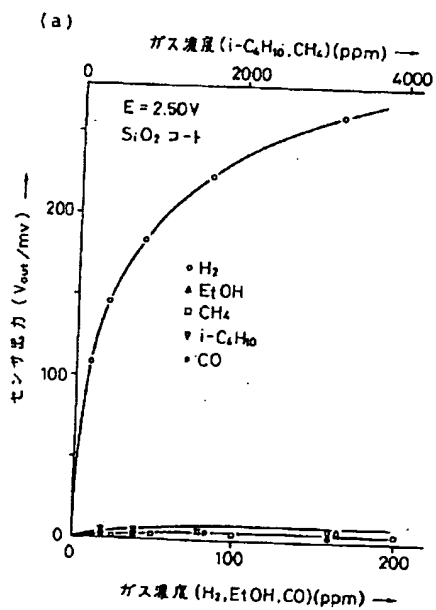
(5) 一定の温度に設定した金属酸化物焼結体に熱分解により所要の酸化物膜または窒化物膜を生成する蒸気を一定蒸気圧下において反応させ前記金属酸化物焼結体の表面に化学蒸着によって燃焼非活性を有する薄膜を形成せしめることを特徴とする水素選択性センサの製造方法。

(6) 醇化膜を形成する蒸気は、ケイ素化合物の蒸気であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項記載の水素選択性センサの製造方法。

(7) 酸化膜を形成する蒸気は、アルミニウム化合物の蒸気であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項記載の水素選択性センサの製造方法。

(8) 窒化膜を生成する蒸気は、窒素化合物の蒸気であることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項記載の水素選択性センサの製造方法。

第 5 図



第 6 図

